

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259934

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-60749

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 福山 正雄

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 鈴木 睦美

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 村上 睦明

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

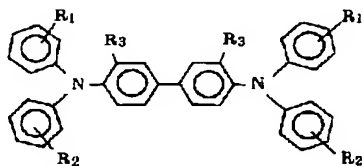
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 電界発光素子に関し、良好な発光特性と高い発光安定性を有する有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【構成】 下記(化1)で示されるアミン化合物と発光材の混合層を発光層に接して設けた有機電界発光素子。

【化1】



ただし、R₁、R₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、低級アルキル基または低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基、R₃は水素原子、メチル基、メトキシ基、または塩素原子を表し、R₁、R₂の少なくとも一方は、イソブチル基、セカンダリブチル基、ターシャリブチル基、フェニル基、低級アルキル基または低級アルコキシ基を有するフェニル基を表す。

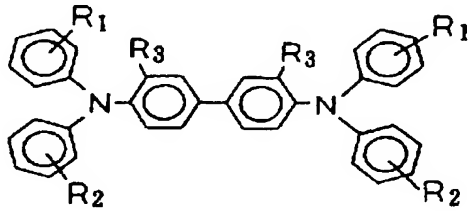
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式で記述されるアミン化合物と
発光材の混合層を発光層に接して設けた電界発光素子。

【化 1】

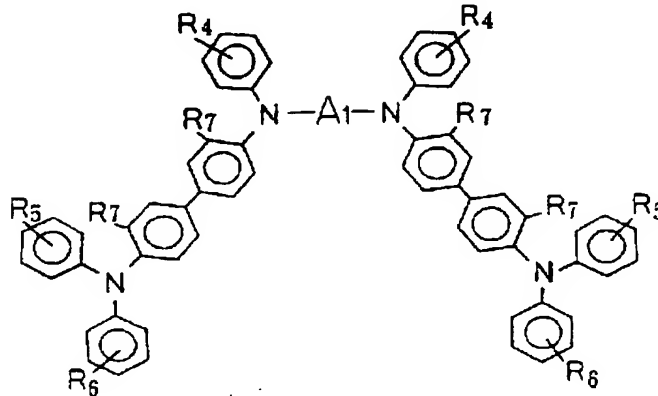


*ただし、R₁、R₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、低級アルキル基または低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基、R₃は水素原子、メチル基、メトキシ基、または塩素原子を表し、R₁、R₂の少なくとも一方は、イソプロピル基、セカンダリブチル基、ターシャリブチル基、フェニル基、低級アルキル基または低級アルコキシ基を有するフェニル基を表す。

【請求項 2】 下記一般式で記述されるアミン化合物と
発光材の混合層を発光層に接して設けた電界発光素子。

10

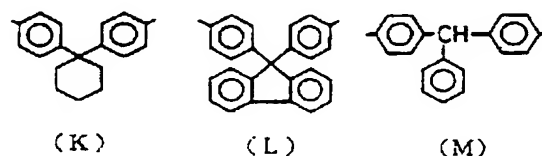
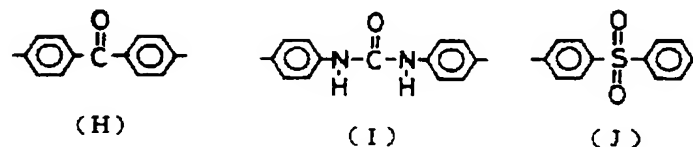
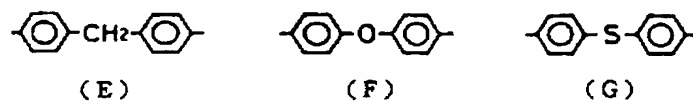
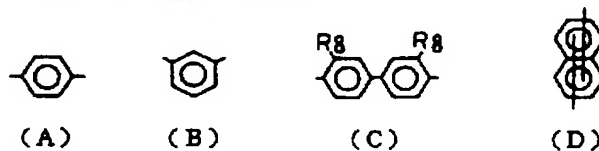
【化 2】



ただし、R₄、R₅、R₆は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R₇は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を※

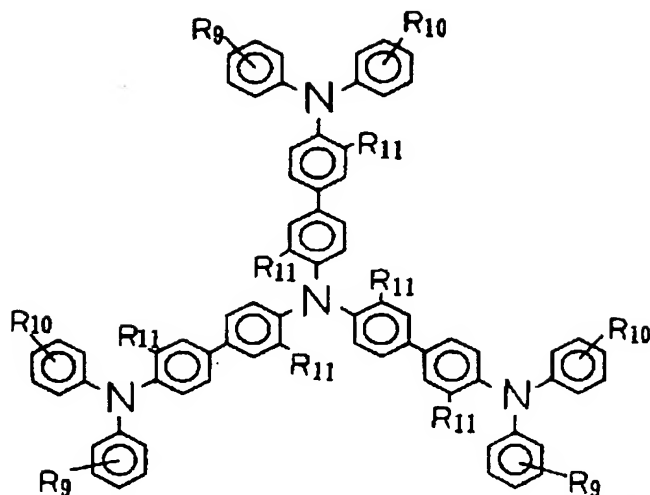
※表わし、A₁は以下のいずれかの構造を有する置換基を表すが、(C)中のR₈は水素原子、メチル基、メトキシ基、または塩素原子を表す。

【化 3】



【請求項 3】 下記一般式で記述されるアミン化合物と 50 発光材の混合層を発光層に接して設けた電界発光素子。

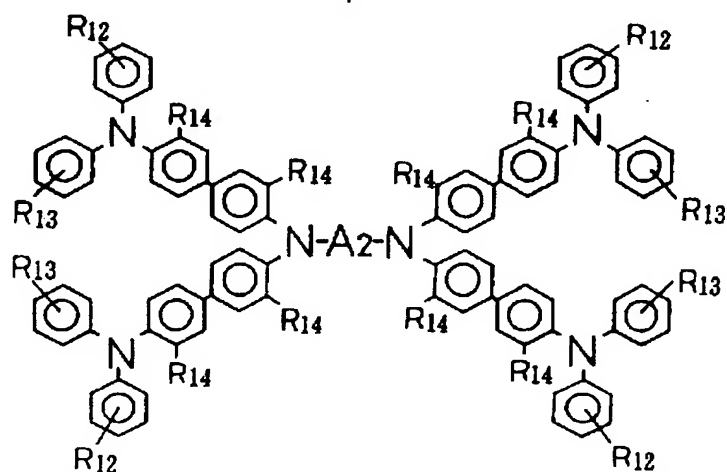
【化 4】



ただし、R₉、R₁₀は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のフェニル基を表し、R₁₁は水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子を表す。

*【請求項 4】 下記一般式で記述されるアミン化合物と発光材の混合層を発光層に接して設けた電界発光素子。

【化 5】



ただし、R₁₂、R₁₃は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R₁₄は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。

し、A₂は以下のいずれかの構造を有する置換基を表すが、(C)中のR₈は水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子を表す。

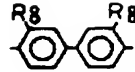
【化 6】



(A)



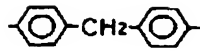
(B)



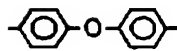
(C)



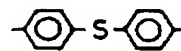
(D)



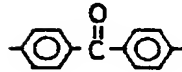
(E)



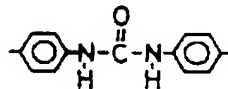
(F)



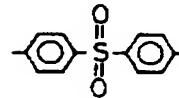
(G)



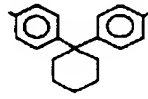
(H)



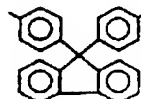
(I)



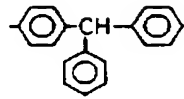
(J)



(K)



(L)



(M)

【請求項 5】 請求項 1 から 4 記載のアミン化合物から選ばれる少なくとも 2 種類を含む材料と発光材の混合層を発光層に接して設けたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項 6】 陽極、アミン化合物と発光材の混合層、発光層及び陰極からなる請求項 1 から 5 のいずれか記載の電界発光素子。

【請求項 7】 陽極、ホール輸送層、アミン化合物と発光材の混合層、発光層及び陰極からなる請求項 1 から 5 のいずれか記載の電界発光素子。

【請求項 8】 発光層と陰極の間に電子輸送層を設けた請求項 6 または 7 記載の電界発光素子。

【請求項 9】 混合層の発光材と発光層の発光材とが同一である請求項 1 から 8 のいずれか記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、低い駆動電圧、高輝度、かつ安定性に優れた電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電界発光素子は、自己発光のために液晶素子に比較して明るく、鮮明な表示が可能であるため従来多くの研究者によって研究されてきた。

【0003】 現在、実用レベルに達した電界発光素子としては無機材料の ZnS を用いた素子がある。

【0004】 しかし、このような無機の電界発光素子は発

光のための駆動電圧として 200V 以上が必要で広く使用されるには至っていない。

【0005】 これに対して有機材料を用いた電界発光素子である有機電界発光素子は、従来実用的なレベルからはほど遠いものであったが、1987年にコダック社の C. W. Tang らによって開発された積層構造素子によりその特性が飛躍的に進歩した。

【0006】 彼らは蒸着膜の構造が安定で電子を輸送することの出来る蛍光体と、正孔を輸送することの出来る有機物を積層し、両方のキャリアーを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。

【0007】 これによって有機電界発光素子の発光効率が向上し、10V 以下の電圧で 1000 cd/m² 以上の発光が得られる様になった。

【0008】 その後多くの研究者によってその特性向上のための研究が行われ、現在では 10000 cd/m² 以上の発光特性が得られている。

【0009】 この様な有機電界発光素子の基本的な発光特性はすでに十分実用範囲にあり、現在その実用化を妨げている最も大きな課題は、駆動時の発光特性の安定性の不足にある。

【0010】 具体的には、発光輝度が低下したり、ダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生したり、素子の短絡により破壊が起きてしまうことである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の様な状況を鑑み、従来の電界発光素子の技術的課題を解決し、駆動電圧が低く、高輝度でさらに発光安定性に優れ

た有機電界発光素子を実現出来る新規な電界発光素子を提供することを目的とし、特に連続発光時の発光輝度の低下が格段に優れた電界発光素子を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは様々な電界発光素子を試作し、発光の安定性の評価を行った。

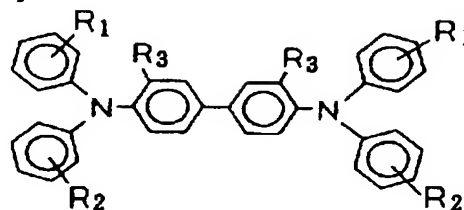
【0013】その結果、請求項1から8記載の電界発光素子では発光安定性が大きく向上することを見出した。 10

【0014】以下順次説明する。請求項1から4記載の発明では、以下の(化7)、(化8)、(化9)、(化10)で記述されるアミン化合物と発光材の混合層を発*

*光層に接して設けた。

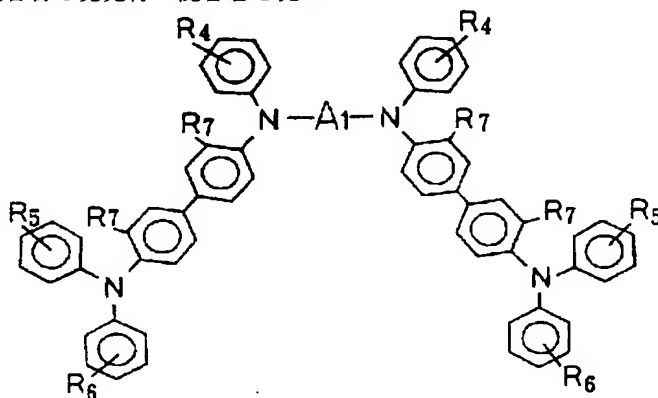
【0015】

【化7】



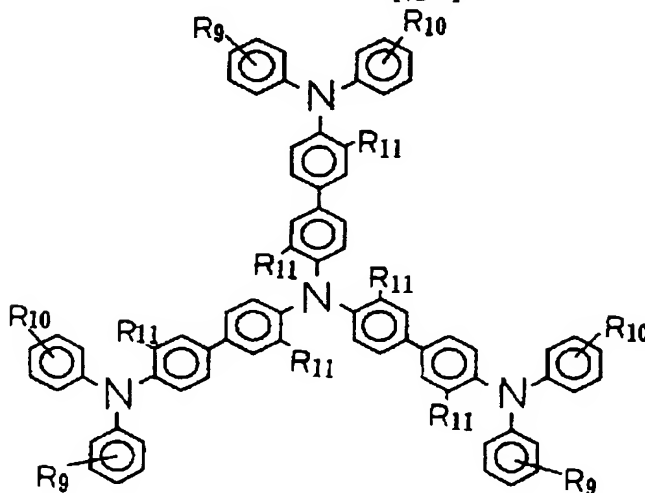
【0016】

【化8】



【0017】

【化9】

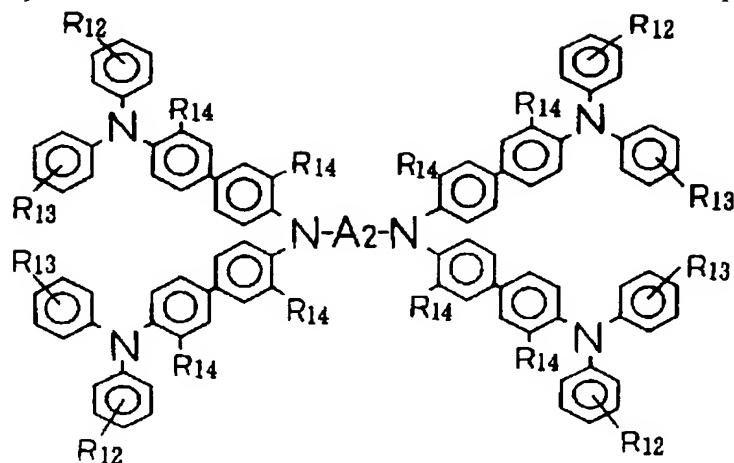


【0018】

【化10】

9

10

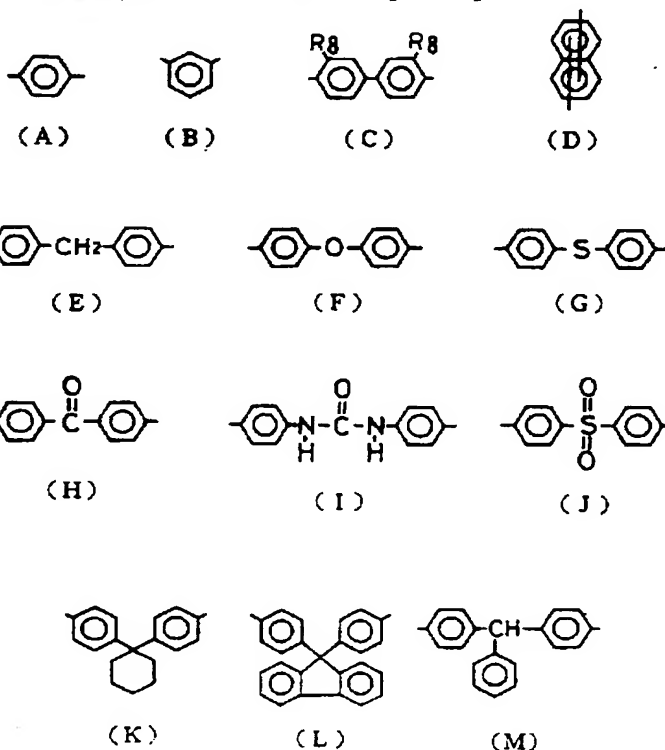


ただし、(化7)におけるR₁、R₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、低級アルキル基または低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基、R₃は水素原子、メチル基、メトキシ基、または塩素原子を表し、R₁、R₂の少なくとも一方は、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリブチル基、ターシャルブチル基、フェニル基、低級アルキル基または低級アルコキシ基を有するフェニル基を表す。

*【0019】また、(化8)におけるR₄、R₅、R₆は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R₇は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表し、A₁は以下の(A)から(M)のいずれかの構造を有する置換基を表す。

【0020】

*【化11】



ここで、(C)中のR₈は水素原子、メチル基、メトキシ基、または塩素原子を表す。

【0021】また、(化9)におけるR₉、R₁₀は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のフェニル基を表し、R₁₁は水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子を表す。

【0022】また、(化10)における、R₁₂、R₁₃は

同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R₁₄は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表し、A₂は以下の(A)から(M)のいずれかの構造を有する置換基を表す。

【0023】

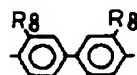
【化12】



(A)



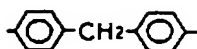
(B)



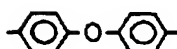
(C)



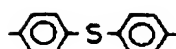
(D)



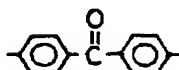
(E)



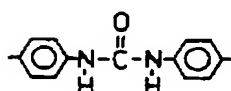
(F)



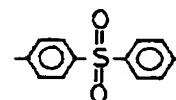
(G)



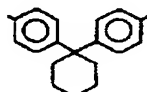
(H)



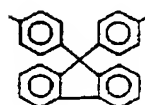
(I)



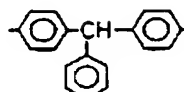
(J)



(K)



(L)



(M)

ここで、(C)中のR₈は水素原子、メチル基、メトキシ基、または塩素原子を表す。

【0024】また、混合層の形成方法としては真空蒸着法などの乾式成膜法や、スピコート法などの湿式成膜法などがあげられる。

【0025】さらに真空蒸着法では、複数の蒸着源より同時に異なった材料を蒸着して混合層を作製することが好まれるが、複数の材料を混合させ単一の蒸着源を用いて蒸着を行い混合層を作製することも可能である。なお、混合層の膜厚は100nm以下が適当であり、さらには50nm以下が特に好ましい。

【0026】また、発光材としては各種の金属錯体化合物、オキサジアゾール誘導体などの有機色素化合物、ポリパラフェニレンビニレンなどの高分子化合物など各種の材料を用いることができるが、発光層に用いる発光材と混合層に用いる発光材は基本的には同一の材料が好適である。

【0027】また、発光層にキナクリドンやクマリンなどのドーパントを添加することによりさらに高性能の電界発光素子を作製することができる。

【0028】また、請求項5記載の発明のようにアミン化合物としては上記で示されるものから複数種選んで発光材と混合してもよい。

【0029】また、請求項7の発明のように陽極からの正孔の注入を改善するためにホール輸送層を設けるとよい。

【0030】このホール輸送層は単一の化合物でも複数の化合物から形成されていてもよく、また単層でも積層

されていてもよく、さらには、本発明で示したアミン化合物を用いるとなおよい。

【0031】また、請求項8記載の発明のように陰極と発光層の間に電子輸送層を設け陰極からの電子の注入を改善するとさらによい。

【0032】

【作用】本発明の構成中のアミン化合物は、耐熱性の向上した優れた正孔輸送性の化合物であり、本発明は、このような化合物と発光材の混合した層を発光層に接して設けた素子構成を有する。

【0033】このため、連続して発光させた際の発光層界面の劣化が大幅に抑制され、発光安定性がきわめて改善される。

【0034】

【実施例】以下に、本発明につき実施例を用いてより具体的に説明する。

【0035】本発明はこれらによって何等の限定を受けるものではない。なお以下の実施例では、発光材として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)を用い、陽極、正孔輸送層、混合層、発光層、陰極を有する素子の実施例を示すが、本発明の技術的思想は、これらの実施例の具体的構成により何等の限定を受けるものではないことはいうまでもない。

【0036】(実施例1)以下、本発明の実施例1について説明をする。

【0037】図1は、本実施例の電界発光素子の斜視図を示す。図1において、1はガラス電極、2は透明電極、3は正孔(ホール)輸送層、4は混合層、5は発光

層、6は電極である。

【0038】この電界発光素子は、ガラス基板1上に透明電極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層3、アミン化合物と発光材の混合層4、発光層5、アルミニウム／リチウム (Al/Li) 電極6の順に蒸着して積層構造として作製したものであるが、その製造過程について、より詳細に説明をする。

【0039】まず、十分に洗浄したガラス基板1 (ITO電極2は成膜済み) に対して、前記 (化7) の $R_1 = p-t-C_4H_9$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = H$ であるアミン化合物 (1)、電子輸送性発光材として精製したAlqを蒸着装置にセットした。

【0040】次に、10-6 torrまで排気した後、0.1 nm/秒の速度でアミン化合物 (1) を蒸着し、正孔輸送層3を50 nm形成した。

【0041】次に、アミン化合物 (1) とAlqを異なる蒸着源より、それぞれ0.1 nm/秒の速度で蒸着し、アミン化合物 (1) と発光材の混合層4を30 nm形成した。

【0042】次に、発光層5の蒸着はAlqを0.1 nm/秒の速度で行い、その膜厚を50 nmとし、発光層5を積層した。

【0043】最後に、Al/Li電極6の蒸着は1 nm/秒の速度で行い、その厚さを150 nmとし、電極6を積層し、電界発光素子を作製した。

【0044】なお、これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、膜厚は水晶振動子によってモニターした。

【0045】そして、素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性測定を行った。

【0046】ここで、得られた素子の発光特性は100 mA/cm²の電流を印加した場合の発光輝度で定義した。

【0047】そして、発光の安定性は500 cd/m²の発光が得られる電流を連続で印加し、その時の発光輝度の変化を測定した。

【0048】また、発光の寿命を、輝度が半分の250 cd/m²になるまでの時間と定義した。

【0049】その結果、発光特性は2500 cd/m²であり、発光の寿命は2100 hであった。

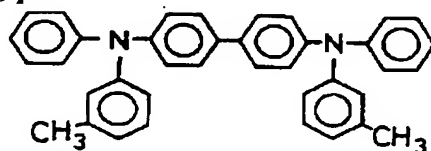
【0050】ついで、比較のためにアミン化合物 (1) とAlqとの混合層を形成しない以外は、上記と同様にして電界発光素子を作製し特性を調べた。

【0051】その結果、発光特性、発光の寿命特性はそれぞれ、2500 cd/m²、620 hであった。

【0052】さらに、アミン化合物 (1) の代わりに、以下の (化13) に示す代表的な正孔輸送性材料 (略称TPD) を用いた以外は上記と同様に電界発光素子を作製して特性を調べた。

【0053】

【化13】



その結果、この比較例における発光特性、発光の寿命特性はそれぞれ、2300 cd/m²、150 hであった。

【0054】以上より、本実施例においては、本発明になるアミン化合物 (1) と発光材の混合層を設けた電界発光素子は、発光特性に優れ、さらに発光寿命が格段に向上することが確認された。

【0055】 (実施例2) 以下、本発明の実施例2について説明をする。

【0056】本実施例では、アミン化合物 (1) の代わりに、それぞれ、アミン化合物 (2) ($R_1 = p-i s o-C_4H_9$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_3 = H$)、(3) ($R_1 = p-t-C_4H_9$ 、 $R_2 = p-t-C_4H_9$ 、 $R_3 = H$)、(4) ($R_1 = p-C_6H_5$ 、 $R_2 = p-C_6H_5$ 、 $R_3 = H$)、(5) ($R_1 = p-CH_3-C_6H_4$ 、 $R_2 = p-CH_3-C_6H_4$ 、 $R_3 = H$) を用いた以外は実施例1と同様な方法で電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

【0057】さらに、比較のために各アミン化合物と発光材の混合層を設けていない素子を作製し特性を評価した。

【0058】それらの結果を以下の (表1) に示す。

【0059】

【表1】

アミン化合物 No	混合層の有無	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (h)
2	有	2100	1800
	無	2100	500
3	有	1950	2000
	無	2000	600
4	有	2100	1300
	無	2150	450
5	有	2500	1250
	無	2450	400

以上より、本実施例については、本発明になるアミン化合物(2)～(5)と発光材の混合層を用いた電界発光素子は、発光特性に優れ、さらに発光寿命が格段に向上することが確認された。

【0060】(実施例3)以下、本発明の実施例3について説明をする。

【0061】本実施例では、アミン化合物(1)の代わりに、それぞれ、前記(化8)のアミン化合物(6) (R₄=H、R₅=H、R₆=H、R₇=H、A₁=
(A))、(7) (R₄=H、R₅=H、R₆=H、R₇=
H、R₈=H、A₁=(C))、(8) (R₄=p-t-C₄
H₉、R₅=p-t-C₄H₉、R₆=H、R₇=H、R₈=

*H、A₁=(C))、(9) (R₄=H、R₅=H、R₆=
H、R₇=H、A₁=(F))、(10) (R₄=H、R₅
=H、R₆=H、R₇=H、A₁=(H))を用いた以外
は実施例1と同様な方法で電界発光素子を作製し、その
特性を評価した。

【0062】さらに、比較のために各アミン化合物と発
光材の混合層を設けていない素子を作製し特性を評価し
た。

【0063】それらの結果を、以下の(表2)に示す。

【0064】

【表2】

アミン化合物 No	混合層の有無	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (h)
6	有	2600	2400
	無	2600	700
7	有	2150	2600
	無	2100	800
8	有	2200	2500
	無	2200	700
9	有	2300	2300
	無	2300	650
10	有	2300	2300
	無	2200	600

以上より、本実施例については、本発明になるアミン化合物(6)～(10)と発光材の混合層を用いた電界発光素子は、発光特性に優れ、さらに発光寿命が格段に向上することが確認された。

【0065】(実施例4)以下、本発明の実施例4について説明をする。

【0066】本実施例では、アミン化合物(1)の代わりに、それぞれ、前記(化9)のアミン化合物(11)
(R₉=H、R₁₀=H、R₁₁=H)、(12) (R₉=p
-CH₃、R₁₀=p-CH₃、R₁₁=CH₃) (13) (R₉
=p-t-C₄H₉、R₁₀=p-t-C₄H₉、R₁₁=H)、

(14) (R₉=p-i s o-C₄H₉、R₁₀=p-i s o-
C₄H₉、R₁₁=H)、(15) (R₉=p-C₆H₅、R₁₀
=p-C₆H₅、R₁₁=H)を用いた以外は、実施例1と
同様な方法で電界発光素子を作製し、その特性を評価し
た。

【0067】さらに、比較のために各アミン化合物と発
光材の混合層を設けていない素子を作製し特性を評価し
た。

【0068】それらの結果を以下の(表3)に示す。

【0069】

【表3】

アミン化合物 No	混合層の有無	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (h)
11	有	2400	2500
	無	2400	750
12	有	2300	2000
	無	2300	450
13	有	2100	2200
	無	2200	600
14	有	2500	2300
	無	2550	550
15	有	2500	1900
	無	2500	450

以上より、本実施例については、本発明になるアミン化合物(11)～(15)と発光材の混合層を用いた電界発光素子は、発光特性に優れ、さらに発光寿命が格段に向上することが確認された。

【0070】(実施例5)以下、本発明の実施例5について説明をする。

【0071】本実施例では、アミン化合物(1)の代わりに、それぞれ、前記(化10)のアミン化合物(16) ($R_{12}=p\text{-CH}_3$, $R_{13}=p\text{-CH}_3$, $R_{14}=H$, $A_2=(A)$)、(17) ($R_{12}=H$, $R_{13}=H$, $R_{14}=H$, $R_8=H$, $A_2=(C)$)、(18) ($R_{12}=p\text{-t-C}_4\text{H}_9$, $R_{13}=p\text{-t-C}_4\text{H}_9$, $R_{14}=H$, $R_8=H$, $A_2=$

$*(C)$)、(19) ($R_{12}=H$, $R_{13}=H$, $R_{14}=H$, $A_2=(F)$)、(20) ($R_{12}=H$, $R_{13}=H$, $R_{14}=H$, $A_2=(H)$)を用いた以外は実施例1と同様な方法で電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

【0072】さらに、比較のために各アミン化合物と発光材の混合層を設けていない素子を作製し特性を評価した。

【0073】それらの結果を以下の(表4)に示す。

【0074】

【表4】

アミン化合物 No	混合層の有無	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (h)
16	有	2400	1500
	無	2300	400
17	有	2050	2200
	無	2000	700
18	有	2100	1700
	無	2100	550
19	有	2300	1900
	無	2350	500
20	有	2300	1800
	無	2300	500

以上より、本実施例については、本発明になるアミン化合物(16)～(20)と発光材の混合層を用いた電界発光素子は、発光特性に優れ、さらに発光寿命が格段に向上することが確認された。

【0075】(実施例6)以下、本発明の実施例6について説明をする。

【0076】アミン化合物(1)の代わりに、アミン化合物(1)と(7)を用いて、発光材であるAlqとの

混合層を形成した以外は、実施例1と同様な方法で電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

【0077】その結果、発光特性は2400cd/m²であり、発光の寿命は2500hであった。

【0078】比較のためにアミン化合物(1)、(7)とAlqとの混合層を形成しない以外は、上記と同様にして、電界発光素子を作製し特性を調べた。

【0079】その結果、発光特性、発光の寿命特性はそ

れぞれ、 2500cd/m^2 、 620h であった。

【0080】以上より、本実施例については、本発明になるアミン化合物（1）、（7）と発光材の混合層を設けた電界発光素子は、発光特性に優れ、さらに発光寿命が格段に向上することが確認された。

【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明は、最適化されたアミン化合物と発光材の混合層を設けた電界発光素子であり、本発明の材料及び構成を用いることにより、従来の電界発光素子の最も大きな技術的課題であった発光安定性を格段に改良した電界発光素子を実現することがで

きる。

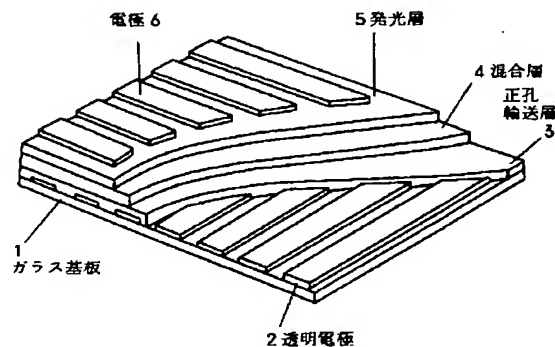
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電界発光素子の構成を示す部分断面拡大斜視図

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 アミン化合物と発光材の混合層
- 5 電子輸送層兼発光層
- 6 Al/Li 電極

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.